

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-032013

(43)Date of publication of application : 12.02.1987

(51)Int.Cl.

B29C 43/20
B29C 43/14
// B29K101:10

(21)Application number : 60-171856

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1985

(72)Inventor : MIMURA IKUO
SAWADA NOBUYUKI

(54) METHOD FOR MULTISTAGE COMPRESSION MOLDING OF MELAMINE RESIN MOLDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve productivity, by using a melamine resin molding material having a specific composition and prescribing the molding pressure holding time in first stage molding to a specific range.

CONSTITUTION: A multistage compression molding method is constituted so that a melamine resin molding material containing 100pts.wt. of a melamine resin comprising a melamine/formaldehyde resin or a resin mixture consisting of a melamine/formaldehyde resin, a urea/formaldehyde resin and/or ureas and about 0.4W3pts.wt. of a polyoxyalkylene compound is used and a molding pressure holding time is set to about 0W15sec. By this method, the enhancement in productivity due to the shortening of a molding cycle is enabled and a molded product having the high thickness uniformity and excellent cracking resistance of a coating layer is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-32013

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月12日

B 29 C 43/20

7639-4F

43/14

7639-4F

// B 29 K 101:10

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 メラミン系樹脂成形材料の多段圧縮成形法

⑯ 特 願 昭60-171856

⑰ 出 願 昭60(1985)8月6日

⑱ 発 明 者 三 村 育 夫 魚津市北鬼江481番地の4

⑲ 発 明 者 沢 田 信 行 魚津市本江1359番地の9

⑳ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

明 細 書

1. 発明の名称

メラミン系樹脂成形材料の多段圧縮成形法。

2. 特許請求の範囲

1. メラミン系樹脂成形材料の多段圧縮成形法において、

(I)、下記(a)又は(b)

(a)メラミン/ホルムアルデヒド系樹脂、又は

(b)上記(a)メラミン/ホルムアルデヒド系樹脂と、

(i)尿素/ホルムアルデヒド系樹脂、及び/又は

(ii)尿素類

とよりなる混合樹脂

のメラミン系樹脂100重量部と

① ポリオキシアルキレン系化合物約0.4～約3重量部とを含有してなるメラミン系樹脂成形材料を用い、

第1段成形における成形圧保持時間が約0～約15秒であることを特徴とするメラミン系樹脂

成形材料の多段圧縮成形法。

2. 該ポリオキシアルキレン系化合物が平均分子量約2000～約10000のポリエチレングリコール、平均分子量約10000以下であるポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー又は、ポリオキシエチレン部分の平均分子量が約100～約1000であるポリオキシエチレンと炭素数8～20の高級脂肪酸とのエステルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のメラミン系樹脂成形材料の多段圧縮成形法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、メラミン系樹脂成形材料を用いて食器類等の内外異色成形品、装飾用フオイルによる模様付成形品及び表面を被覆材料で被覆した成形品等を成形するための2段圧縮成形法、3段圧縮成形法等の多段圧縮成形法に関し、更に詳しくは、特定組成のメラミン系樹脂成形材料を用い、第1段成形(不完全硬化の予備成形

特開昭62-32013(2)

物の成形)における成形圧保持時間を約0〜約15秒にすることを特徴とする多段圧縮成形法に関する。

ここでいう多段圧縮成形とは、例えば成形材料を加熱した金型中に供給し、一定時間加圧成形(第1段成形)した後、型を開き、得られた不完全硬化の予備成形物の上に、該成形材料とは色の異なる第2の成形材料、被覆材料(所謂グレーズ)、装飾用フオイル等を供給又は敷設し、再び金型を閉じて加圧成形する(第2段成形)。2段圧縮成形の場合には、この第2段成形により成形品の硬化反応を完了させるが、3段圧縮成形の場合、例えばフオイルを用いる成形等には、該第2段成形においても、硬化反応を完了させないようにし、更に金型を開いてフオイルと一体成形された成形物上にグレーズを供給して、再び金型を閉じ、成形品の硬化反応を完了させる(第3段成形)。従来の多段圧縮成形においては、他の圧縮成形と同様、第1段成形に先立つて初圧・脱ガス操作を行なうの

が普通である。また、多段圧縮成形においては、必要に応じて、上型及び/又は下型を途中で取り換え、第1段成形で得た予備成形物に、該予備成形物とは異なる凹凸模様等を有する層を重ね合わせて一体成形することもできる。

本発明の成形法は、前記の初圧・脱ガス操作と第1段成形とを事実上兼ねて行なうことができるので、従来の成形法に比較して大巾な成形サイクルの短縮による生産性の向上が可能となるとともに、第1段成形による予備成形物の硬化度を低くできるので第2段成形時におけるフオイルの成形品本体への埋まりが良好になり、成形品のフオイルで覆われた部と覆われていない部分との表面段差発生のおそれが少なくなるため、更にその上にグレーズを用いてコーティングする第3段成形を行なう場合には、所謂グレーズ回りが良好で、コーティング層の厚みの均一性が高く、外観とともにコーティング層の耐クラック性(所謂グレーズ耐クラック性)の優れた成形品が得られる。また、成形時間が短

縮できることにより、メラミン系樹脂の硬化時間を好適に設定できるので、従来多段圧縮成形において避け難かつたオーバーキュアによる成形品本体の耐クラック性(所謂ベース耐クラック性)等の成形品諸物性の低下を防止できる。
〔従来技術〕

従来、斯る多段圧縮成形法に関しては、いくつかの提案がなされている。

例えば、特公昭28-1887号には、版面等の装飾部を有する合成樹脂成型物の製造方法として、フェノール、フォルムアルデヒド縮合物の中間生成物その他の熱硬化性樹脂素材を加熱加圧成型し、未完全硬化状態においてその面に同種または異種の縮合中間物を予め塗布、塗布、塗布せしめた印刷物を附着せしめ加熱加圧し相融合せしめると共に、完全な最終的硬化状態に至らしめる合成樹脂成型物の製造方法において、前記第1工程を経た未硬化成型を型から取外することなく、型中に在置せしめたままその未だ高温度にある型内において高温状態に

ある面に版面等を裏面を接し附着せしめて繊維組織を膨軟化せしめこれをつぎの加熱加圧工程に至らしめると共に、第2工程においては、その圧力を第1工程のそれに比し減圧せしめることを特徴とする版面等の装飾部を有する合成樹脂成型物の製造方法について開示されている。

また、特開昭56-33937号には、メラミン樹脂成形材料による成形品の内面に、いわゆるコーティング材料を成せる成形法の改良のためにメラミン樹脂成形材料およびメラミン樹脂からなるコーティング材料を用いて、メラミン樹脂成形品の表面にコーティング層を形成する2段成形法において、第1段の成形後、型を開きコーティング材料を投入し、第2段の成形を行なう成形法であつて、コーティング材料を投入するに先立つてコーティング材料を置く位置に気体を吹きつけることを特徴とする成形法について開示されている。

しかし、第1段成形に関しては、前記第1の提案では「フェノール、フォルムアルデヒド縮

特開昭62-32013(3)

合物の中間生成物その他の熱硬化性樹脂素材を加熱加圧成型し、未完全硬化状態において……」と記載され、また、上記第2の提案では「第1段の成形は、成形材料を金型中に投入して加熱加圧し、成形材料が完全には硬化していないが、成形材料が型を開いても、金型中で、予定されている成形品の形をほぼ整えた状態で得られる程度の成形までを意味し……」の如く、いずれも一般的に定義されているのみで、本発明の具体的な第1段成形圧保持時間とそれによる特段の効果についてなど全く開示も示唆もされていない。また本発明において上記第1段成形圧保持時間に関する要件と不可分に結合した特定のメラミン系樹脂成形材料についても何等開示も示唆もされていない。

また、本発明の特定されたメラミン系樹脂成形材料に関する提案も存在する。

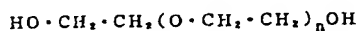
例えば、特公昭36-22883号には、成型時の収縮(mould-shrinkage)及び成型後の収縮(after-shrinkage)を減少させる目的で、尿

素及びメラミン樹脂初期縮合物中にポリオキソアルケン類例えば分子量200~1500のポリエチレングリコール又は分子量150~500のポリプロピレングリコールを成型材料に対して約0.5~7%の量で変性剤として添加することを特徴とする収縮とくに成型後の収縮の小さい変性尿素及びメラミン樹脂成型材料の製造法が提案されている。

又、特公昭39-1808号には、成型工程でのガス抜きが容易となり、成型品にホルムアルデヒド、水などの好ましくないガス状物質が残存して「しめ」模様が発生し、その商品価値および品質を低下せしめることを防止し、同時に成型材料の成型性を向上させる目的で、アミノ樹脂初期縮合物とバルブなどの充填剤、硬化触媒、滑剤、可塑剤、着色料、あるいはその他の添加剤よりアミノ樹脂成型材料を製造するに当り、最終成型材料に対し0.1~10%のポリエチレングライコール(平均分子量2000~10,000)を反応の任意の段階で添加した初期

縮合物溶液を用いることを特徴とするアミノ樹脂成型材料の製造法が提案されている。

更に、英国特許第851,295号には、下記式



但し式中、 n は15~170で、

アミノ基($-\text{NH}_2$)当りのアルデヒド基

($-\text{CHO}$)が0.43~2である。

で表わされるポリエチレングリコールを配合することにより変性されたアミノトリアジンアルデヒド樹脂から成る熱硬化性組成物が提案されており、該提案には、可塑性、硬れ性、溶解性、寸法安定性、耐クレージング(crazing)性などの改善について言及されている。

しかしながら、これらの3提案には、いずれも多段圧縮成形についてさへ何らの記載も示唆もなく、従つて本発明の、特定成形材料と特定の第1段成形条件とを結合要件とする多段圧縮成形法及び該成形法による特段の効果など、全く未知のことであつた。

次に従来一般に行なわれてきた多段圧縮成形を、3段圧縮成形の場合について説明する。

第3図は、3段圧縮成形における圧縮圧と成形時間との関係の一例を示したもので、図形 $W'X'Y'Z'$ はメラミン系樹脂成形材料を金型へ供給した後の初圧操作のパターンを表わし、点 X' のゲージ圧力即ち初圧は約90~約190 kg/cm²程度であり、初圧保持時間即ち $X'Y'$ の時間は約0~約5秒が普通である。上記成形材料が予じめ高周波予熱器等で約110℃程度まで予熱される場合には、上記 $X'Y'$ の時間はほぼ0秒まで短縮が可能である。ここで、初圧保持時間0秒とは、所定の初圧に達した時点で直ちに圧力を解除する場合をいう。次ぎに $Z'A'$ において初圧解除後金型を瞬時少し開き脱ガスを行なり。但し、成形品が小皿等小型で比較的平盤状且つ肉厚がほぼ均一である場合には、前記 $W' \sim Z'$ の工程を省略し得る場合がある。

図形 $A'B'C'D'$ は第1段成形を示し、点 B' のゲージ圧力即ち第1段成形圧は約120~約200

特開昭62-32013(4)

kg/cm²、B'C'即ち第1段成形圧保持時間は約20～約40秒であり、得られる不完全硬化の予備成形物がD'E'において金型を開く際に、少くとも一部分が上型に付着して上下に分離してしまつたり、上型には付着しないがふくれてしまつたりしない様にB'C'の成形圧保持時間を加減する。

第1段成形後、直ちに上記不完全硬化状態の予備成形物の上に、フویلを載置し、図形E'F'G'H'で示される第2段成形を行なう。点F'のゲージ圧即ち第2段成形圧は約190～約210 kg/cm²、F'G'即ち第2段成形圧保持時間は約10～約20秒である。最後に、上記第2段成形後、H'I'において金型を開き、フویلと一体成形された成形品の上に、メラミン樹脂等からなるグレーズを供給し、図形I'J'K'L'で示される第3段成形を行ない成形を完了する。点J'のゲージ圧即ち第3段成形圧は約190～約210 kg/cm²、J'K'即ち第3段成形圧保持時間は約15～約30秒であり、初圧及び成形圧の保持時間

の合計は成形品の種類や大きさにより異なるが、一般に約45～約90秒であり、また合計の成形時間即ち成形サイクルは、約180～220秒である。

以上述べたように、従来の多段圧縮成形法においては、

- ① 成形サイクルが長く、生産性に問題がある。
- ② 第1段成形後の予備成形物が、正常な形態を保つようにするには、ある程度硬化度を高くする必要があり、このためフویلの成形品への貼り付きに問題が生じ易くフویلで覆われた部分と覆われていない部分との界面段差発生の可能性が高く、そのため所謂グレーズ回りが悪くなりがちであり、またグレーズ厚みの均一性が損なわれ易く、グレーズの耐クラック性が低下する傾向にある。
- ③ 成形品に対する熱履歴が長くなりがちであり、オーバーキュアによる成形品本体の耐クラック性等の物性低下が起こり易い。

等の問題点が存在していた。

本発明者等は斯る問題点を解決するために鋭意研究を行なつた結果、特定組成のメラミン系樹脂成形材料を用い、第1段成形における成形圧保持時間を約0～約15秒にすることにより、意外にも上記の欠点を一挙に解決出来ることを見出し、本発明を完成した。

〔構成〕

すなわち、本発明は、

メラミン系樹脂成形材料の多段圧縮成形法において、

(I)、下記(a)又は(b)

(a) メラミン/ホルムアルデヒド系樹脂、又は

(b) 上記(a)メラミン/ホルムアルデヒド系樹脂と、

(i) 尿素/ホルムアルデヒド系樹脂、及び/又は

(ii) 尿素類

とよりなる混合樹脂

のメラミン系樹脂100重量部と

(II) ポリオキシアルキレン系化合物約0.4～約3重量部とを含有してなるメラミン系樹脂成形材料を用い、第1段成形における成形圧保持時間が約0～約15秒であることを特徴とするメラミン系樹脂成形材料の多段圧縮成形法を提供するものである。

上記構成要件(I)(a)のメラミン/ホルムアルデヒド系樹脂は、メラミン単独又はメラミンと、尿素類、及び/又は、メラミンおよび尿素類以外の他のアミノ成分よりなるメラミン共縮合成分との混合物に対して、ホルムアルデヒド単独又はホルムアルデヒドとホルムアルデヒド以外の他のアルデヒド成分の1種以上との混合物をそれ自体公知の方法により縮合反応を進行させて得られるメラミン/ホルムアルデヒド系樹脂である。

上記の尿素類としては、例えば尿素、チオ尿素、エチレン尿素等が挙げられ、また前記のメラミン共縮合成分としては、例えばベンゾグアナミン、ホルムグアナミン、アセトグアナミ

特開昭62-32013(5)

ン、フェニルアセトグアニミン、CTUグアニミンの如きグアニミン類；グアニジン、ジシアンジアミド、パラトルエンスルフォンアミド等のその他アミノ化合物を挙げることができる。

前記尿素類及び／又はメラミン共縮合用成分の使用量の合計は、メラミン1モルに対して0.7モルまでであり、好ましくは該使用量の範囲であり且つ該尿素類及び／又はメラミン共縮合用成分の使用重量の合計がメラミンの使用重量を超えない範囲で用いるのが良い。前記尿素及び／又はメラミン共縮合用成分の使用量の合計が、メラミン1モルに対して0.7モルを超えると、得られるメラミン系成形品の耐光性、耐候性、耐熱性、耐汚染性等が低下する傾向にあり好ましくない。

また、前記ホルムアルデヒド以外の他のアルデヒド成分としては、例えばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドの如き脂肪族アルデヒド類；ベンズアルデヒドの如き芳香族アルデヒド類；フルフラール；その他

前記メラミン、尿素類、及びメラミン共縮合用成分と付加・縮合可能なホルムアルデヒド以外のアルデヒド化合物を挙げることができる。

上記ホルムアルデヒド以外の他のアルデヒド成分の使用量は、ホルムアルデヒド1モルに対して0.5モルまでであり、好ましくは、該使用量の範囲を満足すると同時に該アルデヒド成分の使用重量が、ホルムアルデヒドの使用重量を超えない範囲で用いるのが良い。前記ホルムアルデヒド以外の他のアルデヒド成分が、ホルムアルデヒド1モルに対して0.5モルを超えると、前記メラミン、尿素類、及びメラミン共縮合用成分との付加・縮合の反応性が低下する傾向にあり好ましくなく、また得られるメラミン系樹脂成形用組成物の硬化速度も低下する場合があり好ましくない。

なお、本発明において前記ホルムアルデヒドと呼称するのは、たとえばパラホルムアルデヒド等のような、前記メラミン、尿素類、及びメラミン共縮合用成分との付加・縮合反応に際し

て、実質的にホルムアルデヒドとして作用する化合物を包含する呼称である。

前記(a)のメラミン／ホルムアルデヒド系樹脂としては、メラミン1モルに対して0.7モルまでの尿素を含有してもよい。メラミン／ホルムアルデヒド樹脂及びメラミン・尿素／ホルムアルデヒド共縮合樹脂が好ましい。

次に、前記構成要件(I)(b)の混合樹脂としては、(a)のメラミン／ホルムアルデヒド系樹脂に対して、

(i) 前記の尿素類単独又は該尿素類と、メラミンおよび該尿素類以外の前記せるメラミン共縮合用成分と同様な化合物群よりなる尿素共縮合用成分との混合物に対して、ホルムアルデヒド単独又はホルムアルデヒド以外の前記せる他のアルデヒド成分の1種以上のアルデヒド成分の混合物をそれ自体公知の方法で付加・縮合反応させて得られる尿素／ホルムアルデヒド系樹脂、

(ii) 前記の尿素類、

の(i)及び(ii)の両方もしくはいずれか一方をブレンドしてなる特定の混合樹脂である。

前記尿素共縮合用成分としては、前記(a)のメラミン／ホルムアルデヒド系樹脂の場合のメラミン共縮合用成分として述べたと同様の化合物群である、グアニミン類；グアニジン、ジシアンジアミド、パラトルエンスルフォンアミド等のその他アミノ化合物を挙げることができる。

前記(i)の尿素／ホルムアルデヒド系樹脂における尿素共縮合用成分の使用量は、尿素1モルに対して0.5モルまでであり、好ましくは、該使用量の範囲を満足すると同時に該尿素共縮合用成分の使用重量が尿素の使用重量を超えない範囲で用いるのが良い。前記尿素共縮合用成分が、尿素1モルに対して0.5モルを超えると、得られるメラミン系成形品の耐光性等が低下する傾向にあり好ましくない。

また、前記ホルムアルデヒド以外の他のアルデヒド成分としては、前記(a)のメラミン／ホルムアルデヒド系樹脂の場合について述べたと同

特開昭62-32013(6)

樹の脂肪族アルデヒド類；芳香族アルデヒド類；フルフラール；その他前記尿素類及び尿素共縮合成分と付加・縮合可能なホルムアルデヒド以外のアルデヒド化合物を挙げることができる。

上記ホルムアルデヒド以外の他のアルデヒド成分の使用量は、ホルムアルデヒド1モルに対して0.5モルまでであり、好ましくは、該使用量の範囲を満足すると同時に該アルデヒド成分の使用重量が、ホルムアルデヒドの使用重量を超えない範囲で用いるのが良い。前記ホルムアルデヒド以外の他のアルデヒド成分が、ホルムアルデヒド1モルに対して0.5モルを超えると、前記尿素や尿素共縮合成分との付加・縮合の反応性が低下する傾向にあり、また得られるメラミン系樹脂成形材料の硬化速度も低下しがちであり好ましくない。なお、本発明において前記ホルムアルデヒドと呼称するのは、たとえばパラホルムアルデヒド等のような、前記尿素類及び尿素共縮合成分との付加・縮合反応に際

する傾向にあり好ましくない。

さらに、前記(a)のメラミン／ホルムアルデヒド系樹脂及び(b)の該(a)メラミン／ホルムアルデヒド系樹脂と前記(c)尿素／ホルムアルデヒド系樹脂及び(d)尿素類の両方もしくはいずれか一方をブレンドしてなる混合樹脂、より成る群よりえられたメラミン系樹脂において、メラミン、尿素類を含む全アミノ成分の合計量1モルに対するホルムアルデヒドを含む全アルデヒド成分の合計量(モル数)は、約1～約3であるのが好ましく、1以上2以下であるのが特に好ましい。上記モル比が約3を超えると、成形品が脆くなる傾向にあり、耐クラック性等の性質が低下する場合があります、また前記モル比が約1未満の場合は、得られるメラミン系樹脂成形材料の硬化速度が低下する傾向にあり、また該メラミン系成形物の「ハダ」の状態も悪くなる場合があるので、前記モル比が約1～約3になるようにするのが好ましい。

前記メラミン系樹脂としては、メラミン／ホ

して、実質的にホルムアルデヒドとして使用する化合物を包含する呼称である。

前記(b)の尿素類としては、前記せる尿素類の1種以上を単独もしくは混合して用いることができ、円板流れ特性及び最小賦形圧特性等の成形適性や、得られる成形品の耐光性などの観点より、尿素を単独で用いるのが好ましい。

前記(b)の混合樹脂としては、(a)のメラミン単独とホルムアルデヒド単独との付加・縮合物であるメラミン／ホルムアルデヒド樹脂に対して、尿素単独とホルムアルデヒド単独との付加・縮合物である尿素／ホルムアルデヒド樹脂をブレンドして成る混合樹脂、及び該(a)のメラミン／ホルムアルデヒド樹脂に対して尿素をブレンドして成る混合樹脂が好ましい。

また、上記混合樹脂中の尿素の量は、メラミン1モルに対して、0.7モルまでであり、該尿素の量がメラミン1モルに対して0.7モルを超えると、得られるメラミン系樹脂成形材料を用いて作られた成形品の耐熱性、耐汚染性が低下

ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・尿素／ホルムアルデヒド共縮合樹脂及び該メラミン／ホルムアルデヒド樹脂に尿素／ホルムアルデヒド樹脂又は尿素をブレンドした混合樹脂が好ましい。

次に構成要件Ⅲのポリオキシアルキレン系化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール(以下PEGと略称することがある)、ポリプロピレングリコール；ポリオキシエチレン(以下POEと略称することがある)、ポリオキシプロピレン(以下POPと略称することがある)、ブロックポリマー；POE・モノラウレート、POE・モノオレエート、POE・ジステアレート等のPOEと炭素数8～20の飽和または不飽和高級脂肪酸とのモノまたはジエステル；POE・モノラウリルエーテル、POE・モノオレイルエーテル、POE・ジステアリルエーテル等のPOEと炭素数8～20の飽和または不飽和高級アルコールとのモノまたはジエーテル；POE・オクタフルエノールエーテル、POE・ノニルフェノールエーテル等のPOEと炭素数8～20を有す

特開昭62-32013(7)

る飽和または不飽和のアルキル基で置換されたフェノールとのエーテル；POE・ヒマシ油脂脂肪酸エーテル等のPOEと炭素数8～20で1個以上の水酸基を有する飽和または不飽和の高級オキシ脂肪酸とのエーテル；POE・ソルビタン・モノラウレート、POE・ソルビタン・モノオレエート、POE・ソルビタン・トリステアレート等のPOEとソルビタンのモノ、ジまたはトリ高級脂肪酸（炭素数8～20、飽和または不飽和）エステルとのエーテル；POE・グリセリン・モノオレエート等のPOEとグリセリンのモノ高級脂肪酸（炭素数8～20、飽和または不飽和）エステルとのエーテル；POE・POP・セチルエーテル等の上記POE・POP・ブロックコポリマーと炭素数8～20の飽和または不飽和高級アルコールとのエーテル；等を挙げることができる。上記ポリオキシアルキレン系化合物の使用に当つては、それぞれ単独で、または混合して使用できる。

前記ポリオキシアルキレン系化合物の中、本

3000未満であり且つ該ブロックコポリマー中に占めるポリオキシプロピレンの重量分率が40重量%以上であるPOE・POP・ブロックコポリマーおよびPOEの平均分子量が約150～約500であるPOEモノオレエートが最も好ましい。

本発明の構成要件(I)のメラミン系樹脂に対する構成要件(II)のポリオキシアルキレン系化合物の配合量は、該メラミン系樹脂100重量部に対して、約0.4～約3重量部である。上記配合量が約3重量部を超えると、得られるアミノ系樹脂成形材料を用いて本発明の多段圧縮成形を行なう場合の第1段成形の成形適性の点で不満足な結果になりがちであり、その上、得られるメラミン系成形品の外観及び耐クラック性が低下する傾向を示し好ましくなく、また該配合量が約0.4重量部未満でも該成形適性が悪くなる傾向があり好ましくない。

本発明のメラミン系樹脂成形材料は、通常、前記構成要件(I)のメラミン系樹脂と構成要件(II)

発明のメラミン系樹脂成形材料の成分として用いて成形を行なう場合の成形適性、特に本発明の多段圧縮成形を行なう場合の第1段成形の成形適性の観点から、PEG、POE・POP・ブロックコポリマー、及び、POEと炭素数8～20の飽和又は不飽和の高級脂肪酸とのモノエステルが好ましい。また上記ポリオキシアルキレン系化合物の好適な平均分子量は、PEGでは約2000～約10000が良く、4000～6000が特に好ましい；POE・POP・ブロックコポリマーでは約10000以下が好ましく、1000を超え3000未満が特に好ましい；POEと炭素数8～20の飽和又は不飽和の高級脂肪酸とのモノエステルでは、POEの平均分子量が約100～約1000のものが好ましく、約150～約500のものが特に好ましい。さらに、得られるメラミン系成形品の光沢等外観の優秀さ及び成形時のポリオキシアルキレン系化合物のブリード・アウト防止性等の観点より、該ポリオキシアルキレン系化合物の中、平均分子量が1000を超え

のポリオキシアルキレン系化合物の他に、この技術分野において慣用のバルブを含有するのが普通である。上記バルブとは、通常、紙、化学繊維、セルローズ系プラスチック等の原料になる、セルローズ原料から導かれたα-セルロースを主成分とする鎖状高分子をいい、一般に工業的には木材、リントを処理したセルローズ原料から製した繊維が用いられる。

該バルブの配合量は、前記せる成形適性、成形品の機械的強度等の観点から前記メラミン系樹脂100重量部に対して約20～約80重量部程度の使用量で配合されるのが普通である。

バルブの配合量が20重量%未満の過少にすぎると、特に曲げ強さが低下する傾向にあり、80重量%を超えて過剰量すぎる場合には、上記成形適性等が低下する場合があるので上記例示量範囲で利用するのがよい。好適には前記メラミン系樹脂100重量部に対して約30～約60重量部の使用量を例示することができる。

また、本発明のメラミン系樹脂成形材料は、

特開昭62-32013(8)

該組成物の性能を阻害しない程度に於いて、所望する目的に応じて、他の適宜な添加剤を含有することができる。

このような添加剤の例としては、例えば、ロシクүүл、ガラス繊維、合成繊維、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ等の如き有機又は無機充填剤；例えば、無水フタル酸、p-トルエンスルホン酸、シユウ酸ジメチル、シユウ酸ジベンジル、フタル酸ジメチル、ベンゾイルパーオキサイド、エピクロルヒドリン、p-トルエンスルホン酸トリエタノールアミン塩、2-アミノエチルスルホン酸、塩酸ジメチルアニリンスルホン酸、シユウ酸メラミン、塩化アンモン、リン酸アンモンニウム、リン酸トリメチル、アセトアミド、オキサミド等の如き硬化触媒類；例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、ベンガラ、紺青、硫酸バリウム、鉄黒、群青、カーボンブラック、リトボン、チタンイエロー、コバルトブルー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、レーキレッド、アニリンブラ

ック、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド、キナクリドンバイオレット、ナフトールイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、などの如き無機もしくは有機顔料類；例えば、ステアリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ブチルセテアレート、ステアリルステアレート、ジオクチルフタレート、フタル酸ジブチル、ステアリン酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、オレイン酸アミド、リノール酸アミド、ステアリルアルコール、ポリオキシエチレンステアレート、グリセリン、ポリエチレングリコールモノオレート、などの如き滑剤類；滑剤又は可塑剤を例示することができる。

本発明に係るメラミン系樹脂成形材料は、次に述べる如き所謂ウェット法で好適に作ることができる。

例えばカーバイド法、尿酸法などそれ自体公知の方法で製造できる所謂メラミンクリスタル粉末1モルに対して、例えば濃度36%のホル

マリン水溶液及び/又はパラホルムアルデヒドの如き形で、ホルムアルデヒド約1〜約2モル程度の反応モル割合で、水性媒体中、PH約7〜約9程度で反応させて得られるメラミン樹脂液、例えば、樹脂固形分濃度約40〜約60重量%程度のメラミン樹脂液にパルプ(セルローズ)を、該メラミン樹脂液の固形分100重量部に対して、たとえば約30〜約60重量部となるように加え、更にポリオキシアルキレン系化合物を該メラミン樹脂液の固形分100重量部に対して約0.4〜約3重量部になるように配合し、混練し、たとえば約70〜約100℃程度の温度で乾燥して、たとえば、径が約3mm〜約0.5mm程度の所謂ポップコーンとし、これを粉細処理して得られるポップコーン粉細処理物を得る。

上記粉細処理は、例えば、衝撃式ハンマーミル、ボールミル、振動ミル、タワーミルの如き手段で行うことができる。或るならば、たとえば衝撃式ハンマーミルで予備粉砕処理したのち、

更にボールミル、振動ミル、タワーミルの如き手段で微粉細処理して行うこともできる。市販のパルプ及びメラミン樹脂含有成形用粉末も利用でき、所望により市販成形用粉末を更に粉砕処理して利用することもできる。

前記ポップコーン形成の際の混練手段としては、ニーダー、コニーダーなどが利用でき、又乾燥手段としては、熱風乾燥、バンドドライヤー乾燥、流動乾燥などを例示することができる。

なお、本発明のメラミン系樹脂成形材料の形態は適宜に選択でき、微細に粉末処理した粉末に限るものではなく、顆粒状であつても一向に差支えなく、成形に用いることができる粒状のものであればいづれのものでも使用することができる。

例えば、前記のようにして得た粉状処理品を、一旦、押出機、加熱ロール機などで加熱混練し、得られる成形用予備組成物を再粉砕し、成形時等の取り扱いに適するような粒度範囲にしたメラミン系樹脂成形材料として使用することもで

特開昭62-32013(9)

きる。

この際、上記の加熱混練に於いて、押出機としては特に制限なく適宜選択したものを用いることができ、例えば、一軸押出機、二軸押出機などを例示することができる。圧縮比、温度は適宜に選択でき、例えば1.1～3の圧縮比、約50～約130℃の如き温度条件を例示することができる。押出機の押出端は開放型、スクリーン状ダイス型などの任意の形式であつてよく、又、二軸押出機は同方向2軸型でも異方向2軸型のいずれであつてもよい。また、加熱ロール機のタイプも適宜に選択できる。

加熱混練で得られた成形用予備組成物の再粉砕としては、再粉砕品を形成できる任意の再粉砕手段を利用して行うことができる。所望により、篩分け手段を併用することができる。このような再粉砕に利用する粉砕機の例としては、歯状式粉砕機、ハンマーミル、アトマイザー、ピンミル、ロールミル、バルベライザーなどを例示できる。

り、約0～約10秒が好ましい。ここで成形圧保持時間0秒とは、第2図に示すように成形材料供給後、金型を閉じて加圧し、ゲージ圧が所定の第1段成形圧に達した時、直ちに圧力を解除して金型を開く場合をいう。

一般に、点Bのゲージ圧は、金型温度が約140～約150℃の場合には、約50～160 kg/cm²；金型温度が約160～約180℃の場合には、約30～140 kg/cm²；金型温度が約190～約200 kg/cm²の場合には、約20～100 kg/cm²；程度が好適に用いられる。第1図における点Bのゲージ圧、すなわち、第1段成形の成形圧は約30～約100 kg/cm²ぐらいが適当である。

次にDEにおいて金型を開き、脱ガスを行なうと同時に完全に下型に保持されている不完全硬化状態の予備成形物の上に、模様紙等のフォイルを載置し、図形EFGHで示される第2段成形を行なう。

本発明の成形法において上記第1段成形後、

上記、加熱混練の条件が80～120℃で10～30秒のものがメラミン系樹脂成形材料として卓越した性能を顕現するのでよい。該メラミン系樹脂成形材料は、優れた自動計量適性をも示す。

本発明の多段圧縮成形法は、以上述べた特定のメラミン系樹脂成形材料を用い、第1段成形における成形圧保持時間約0～約15秒であることを特徴とするメラミン系樹脂成形材料の多段成形法である。

第1図及び第2図は、本発明の3段圧縮成形における圧縮圧と成形時間との関係について例示したものである。この様な多段圧縮成形における金型温度は約140～約200℃が好適であり、約150℃～180℃が特に好ましい。第1図及び第2図における金型温度は約160～約170℃である。

第1段成形は図形ABCD又はA B (C) Dで示されている。前記第1段成形における成形圧保持時間はBCで表わされ、約0～約15秒であ

金型を開く時に上記予備成形物の一部が上型に付着して上下に分離してしまつたり、下型に保持されていてもふくれてしまつたりしないことが必須の条件であり、従来は第3図について説明した如く、第1段成形に先立つて初圧操作及び脱ガスを行ない、また第1段成形の成形圧保持時間として約20～約40秒を要していたが、本発明の特定のメラミン系樹脂成形材料を用いることにより該成形圧保持時間を約0～約15秒に短縮することが可能になり、また、本発明の第1段成形が事実上従来の初圧操作を兼ねることができるようになった。

斯くして、本発明の方法により成形サイクルが顕著に短縮し得るという利点の他に、従来に比べて成形材料の熱履歴が少なくなるため硬化度が低下し、フォイルの成形品への埋まりが特段に改善され、成形品のフォイルで覆われた部分と覆われていない部分との表面段差発生のおそれなくなり、従つて次の段階においてグレーズを用いてコーティングを行なうとき、所謂

特開昭62-32013(10)

グレーズ回り及び厚みの均一性に優れたコーティングが可能となり、グレーズ耐クラックも格段に向上する。また、成形サイクルの短縮によりオーバーキュアに起因する成形品本体の耐クラック性等の物性の低下を未然に防止できる。

第2段成形における点Fのゲージ圧力は約190～約210 kg/cm²、FGの加圧時間は約10～約20秒である。最終に、上記第2段成形後、HIにおいて金型を開き、フオイルと一体成形された成形物の上に、メラミン樹脂等からなるグレーズを投入し、図形IJKLで示される第3段成形を行ない成形を完了する。点Jのゲージ圧は約190～約200 kg/cm²、JKは約15～約20秒であり、成形圧保持時間の合計は、約25～約50秒であり、また成形サイクルは、約125～約165秒である。

〔実施例及び試験法〕

以下、比較例と共に実施例を挙げて本発明の数態様について更に詳しく説明する。

尚、成形方法並びに、成形品のグレーズ層と

は41～60秒間、成形サイクルは141～160秒であつた。

② 従来の成形方法（成形法B）

前記と同様に予熱した予熱物150gを金型に投入し、ただちに加圧し、ゲージ圧力が100 kg/cm²になつた時瞬時脱ガス操作を行ない（初圧／脱ガス）、次いで再加圧しゲージ圧力200 kg/cm²で30秒間成形圧保持する。（第1段成形）。金型を開いて予備成形物上に装飾用フオイルを載置して200 kg/cm²で20秒間成形圧保持して硬化させる（第2段成形）。再び金型を開いてメラミン樹脂グレーズ粉末を2gをフオイルと一体成形された成形物上に供給し、200 kg/cm²で20秒間成形圧保持して硬化させたのち（第3段成形）金型より成形品を取り出す。この際初圧及び第1～第3段の成形圧の保持時間は合計70秒間であり、成形サイクルは190秒であつた。

本体（ベース）の耐クラック性成形時のブリード・アウト防止性及び耐熱性のテスト方法及び評価は、以下のとおりである。

(1) 成形方法

50T油圧成形機を用い、9インチ平皿を165℃の温度条件において、下記の加圧条件で成形した。

① 本発明の成形方法（成形法A）

高周波予熱器により110℃に予熱したメラミン成形材料150gを金型に供給し、ゲージ圧力50 kg/cm²（第1段成形圧）で1～20秒間成形圧保持する第1段成形。金型を開き予備成形物上に装飾用フオイルを載置した後、200 kg/cm²で20秒間成形圧保持して硬化させる（第2段成形）。再び金型を開き、メラミン樹脂グレーズ粉末2gをフオイルと一体成形された成形物上に供給し200 kg/cm²で20秒間成形圧保持して硬化させたのち（第3段成形）、金型より取り出した。この際の成形圧保持時間の合計

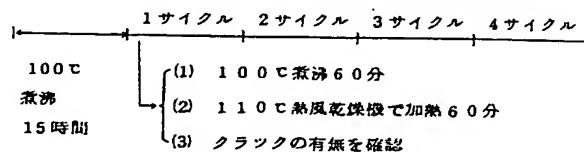
(2) 試験法

① 外観

前記(1)成形法A又はBにより成形した平皿の外観を観察し、フオイル部分の段差の有無、グレーズむらの有無、表面光沢等より評価する。

② 耐クラック性試験（グレーズおよびベース）

前記(1)成形法A又はBにより成形した平皿を、次のサイクルを1サイクルとして、1日4サイクル実施し、グレーズ面及び成形品本体（ベース）にクラックが入るまでのそれぞれのサイクル数と日数を求める。



耐クラック性の表示は、（日数）-（サイクル数）と示し、例えば、2-3とあれ

特開昭62-32013 (11)

ば、2日目の3サイクル目にクラックの発生を示す。

③ ブリード・アウト防止性

寸法70×60×3mmのテストピースを金型温度165/165℃、成形圧力200kg/cm²、硬化時間90秒の条件で成形し、成形品を取り出した後、上型をはずし、その表面の鏡面光沢度を測定する。光沢度の測定は、JIS Z 8741に準じて行なう。よく洗浄した上金型メッキ面の鏡面光沢度に対する材料成形後の鏡面光沢度の百分率をもつてブリード防止性の評価とする。

④ 耐熱性試験

JIS K 6911の5.23項の「加熱後の外観」試験に準じて行なう。

メラミン系樹脂成形材料を、金型温度160℃/160℃、成形時間3分間、予熱なしの条件で直径50±1mm、厚さ3±0.2mmの円板を成形する。かくして得た試験片を一定温度に保つた恒温槽の中の温度

計の近くにつるし、2時間たつてから取り出し、ひび割れ、ふくれなど著しい外観変化があるかどうか調べる。上記試験を温度を変えて行ない、著しい外観変化の起こらない範囲の最高温度をもつて耐熱性の値とする。

実施例1

メラミン(油化メラミン御製；油化メラミン) 1260g(10モル)、37%濃度のホルマリン水溶液1379g(17モル)および水900gを遠流冷却器付きフラスコに入れ、F/M=1.7の条件で攪拌しつつ90℃で加熱反応した。メラミン樹脂液の白濁点が60℃になつたとき0.8gのNaOHを入れ冷却しメラミン樹脂初期縮合物を得た。反応終末の目安すに用いた白濁点とは、5mlの樹脂液を採取し、これに約80℃の熱水45mlを加え攪拌し冷却させる際に白濁が生ずる時の温度をいう。

かくして得られたメラミン樹脂初期縮合物(固形分約50重量%)2800gに、バルブ600

g(メラミン系樹脂の固形分100重量部に対して約4.3重量部)を加え、更に平均分子量(M)_n1250のブロックコポリマー7g(メラミン系樹脂の固形分100重量部に対して0.5重量部)を加え、ニーダーで混練したのち、この混練物を90℃で90分間熱風乾燥機で乾燥し、ポップコーンを得た。

このポップコーン500gに酸化チタン5g、無水フタル酸0.5g、ステアリン酸亜鉛2.5gを加え、ポットミルで8時間粉砕してメラミン系樹脂成形材料の粉末を得た。

上記の成形材料の粉末を、次いで冷間ロール圧縮機で冷間ロール圧縮成形物とした。冷間ロール圧縮は、直径250mm、幅200mmのロールを用い成形用原料粉末供給速度を300kg/hrとし、ロール回転数20r.p.m.、ロール加圧ポンプ圧力150kg/cm²、ロールクリアランス0.5mm条件で冷間ロール圧縮成形物を得た。

該冷間ロール圧縮成形物を粗砕したのち、スクリーン径2mmの衝撃式粉砕機を用い粉砕し

メラミン系樹脂成形材料を得た。

上記組成物を用いて、成形法A(第1段加圧時間4秒)により成形を行ない、また前記試験法①～④に従つて物性試験を行つた。試験結果を第1表に示す。この結果より実施例1により得られる成形品は、フォイル部分の段差が小さく、グレーズ層の厚みもほぼ均一であり、且つ、グレーズ部及び成形品本体(ベース)の耐クラック性にも優れていた。

さらに、前記組成物は、優れたブリード・アウト防止性及び優れた金型離型性を兼備しており、また該組成物より得られる成形品は、耐熱性にも優れていた。

実施例2～4及び比較例1, 2

実施例1に於いて、 $\bar{M}_n = 1250$ のブロックコポリマーの添加量のみを変えてメラミン系樹脂成形材料を作成し、同様に物性試験を行つた。得られたメラミン系樹脂成形材料の成分及び試験結果を第1表に示す。但し、上記ブロックポリマーの添加量0の成形材料を用いた場合には、

特開昭62-32013(12)

第1段成形の型開き時に、予備成形物の1部が上型に付着して上下に分離が起こり成形不能であつた。

実施例5、6及び比較例3～5

実施例1にて作成したメラミン系樹脂成形材料を用いて、成形法Aの第1段成形の成形圧保持時間を変え、また、実施例1及び比較例1の成形材料を用いて、成形法Bにより成形を行なつた。得られた成形品の試験結果を第1表に示す。

実施例7、8

実施例1に於いて、ブロックコポリマーの添加量を14g(メラミン系樹脂の固形分100重量部に対して1.0重量部)にし、且つ、 \bar{M} の異なるブロックコポリマーを用いてメラミン系樹脂成形材料を作成し、同様に物性試験を行つた。得られたメラミン系樹脂成形材料の成分及び試験結果を第1表に示す。

実施例9、10

実施例1に於いて、ブロックコポリマー7g

かくして得られた尿素樹脂液1000g(固形分約58重量%)にパルプ184g(尿素樹脂の固形分100重量部に対して約32重量部)を加えミキサーで混練したのち、この混合物を90℃で120分間熱風乾燥機で乾燥し、ポツブコーンを得た。

実施例13

実施例1に於いて $\bar{M}=1250$ のブロックコポリマーを21g使用するほかは同様にして得たポツブコーン(実施例3のポツブコーン)375gに、参考例1で得たポツブコーン125gを加え更に、酸化チタン5g、無水フタル酸0.5g、ステアリン酸亜鉛2gを加え、ポツトミルで8時間粉砕してメラミン系樹脂成形材料の粉末を得た。

上記の成形材料の粉末を以て、実施例1と同様の方法で粒状化を行なつた。斯くして得られたメラミン系樹脂成形材料を用いて、実施例1と同様に物性試験を行なつた。試験結果を表1に示す。

を添加する替りにPOEモノオレエート14gを添加し、且つ、該POEモノオレエートのPOE部分の平均分子量が約200及び約400のものをを用いてメラミン系樹脂成形材料を作成し、同様に物性試験を行つた。得られたメラミン系樹脂成形材料の成分及び試験結果を第1表に示す。

実施例11、12及び比較例6、7

実施例9にて作成したメラミン系樹脂成形材料を用いて、成形法Aの第1段成形の成形圧保持時間を変え、また成形法Bにより成形を行なつた。得られた成形品の試験結果を第1表に示す。

参考例1 尿素/ホルムアルデヒド樹脂の製法

尿素(日産化学工業製)600g(10モル)、37重量%濃度のホルマリン水溶液1176g(14.5モル)をセパラブルフラスコに入れ、 $F/U=1.45$ の条件で、60℃で100分間反応したのち10% NH_4Cl 水溶液1.4mlを添加し、10分間攪拌後、水浴温度を50℃に下げ、さらに20分間攪拌反応させる。

実施例14

実施例13に於いて、 \bar{M} の異なるブロックコポリマーを用いる外同様にしてメラミン系樹脂成形材料を作成し、同様に物性試験を行なつた。上記樹脂成形材料の成分及び試験結果を第1表に示す。

実施例15、16

実施例13に於いて、ブロックコポリマーの替りにPOEモノオレエートを添加し且つ該POEモノオレエートのPOE部分の平均分子量約200及び約400のものをを用いる以外は同様にしてメラミン系樹脂成形材料を作成し、同様に物性試験を行なつた。

上記樹脂成形材料の成分及び試験結果を第1表に示す。

実施例17

メラミン(油化メラミン製:油化メラミン)1260g(10モル)、尿素(日産化学工業製)300g(5モル)、37重量%濃度のホルマリン水溶液1950g(約24モル)お

特開昭62-32013(13)

よび水643gをセパラブルフラスコに入れ、80℃で60分間反応し、1N-NaOH約20ccを加え、冷却して固形分約55重量%のメラミン系樹脂縮合物を得た。

かくして得られた樹脂縮合物1000gにバンプ237g(メラミン系樹脂固形分100重量部に対して約43重量部)、更に、 $\bar{M}=1250$ のブロックコポリマー5.5g(メラミン系樹脂固形分に対して1重量部)を加え、ニーダーで混練したのち、この混合物を90℃で90分間熱風乾燥機で乾燥し、ポップコーンを得た。

このポップコーン500gに酸化チタン5g、無水フタル酸0.5g、ステアリン酸亜鉛2.5gを加え、ポットミルで8時間粉砕してメラミン系樹脂成形材料の粉末を得た。

上記の成形材料粉末を、次いで実施例1と同様の方法で粒状化を行なった。斯くして得られたメラミン系樹脂成形材料を用いて、実施例1と同様に物性試験を行なった。試験結果を表1に示す。

実施例18

実施例3で得たポップコーン400gと、参考例1で得たポップコーン100gとを用いる以外は実施例13と同様にして、メラミン系樹脂成形材料を作成し、同様に物性試験を行なった。試験結果を表1に示す。

実施例19

実施例3で得たポップコーン450gと、参考例1で得たポップコーン50gとを用いる以外は実施例13と同様にして、メラミン系樹脂成形材料を作成し、同様に物性試験を行なった。試験結果を表1に示す。

実施例20、21及び比較例8

実施例3で得たポップコーンと尿素とを配合割合を変えて用いる以外は実施例13と同様にして、メラミン系樹脂成形材料を作成し、同様に物性試験を行なった。得られたメラミン系樹脂成形材料の成分及び試験結果を表1に示す。

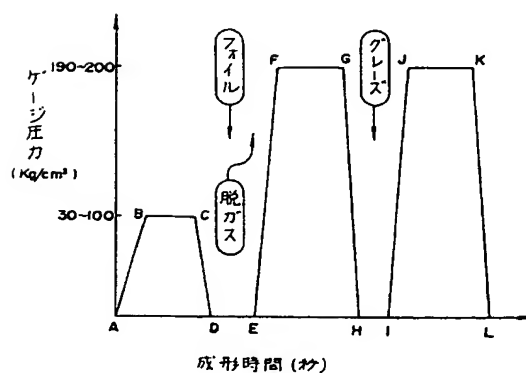
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明の多段成形法を、3段成形の一例につき時間をヨコ軸に、圧力(ゲージ圧)をタテ軸にして図示したものであり、第2図は、特に第1段成形時の成形圧保持時間0秒の場合について同様に図示したものである。

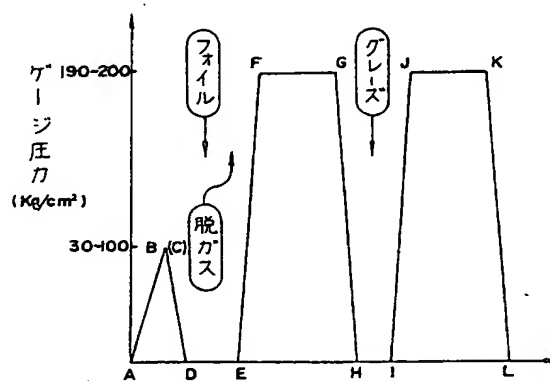
第3図は、従来より一般に行なわれている3段成形について、同様の表示方法で図示したものである。

問題 01 B : ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー
 O : ポリオキシエチレン・モノオレエート
 平均分子量 02 . . B : コポリマーの平均分子量
 O : ポリオキシエチレン成分の平均分子量

第 1 圖



成形時間 (秒)



特開昭62-32013 (15)

第3図

